

**PRODUCTION OF RADIATION CURING RESIN**

**Patent number:** JP1081812  
**Publication date:** 1989-03-28  
**Inventor:** MIHOTANI TAKASHI; YAMADA HIROFUMI  
**Applicant:** TOYO INK MFG CO  
**Classification:**  
**- international:** C08F299/00; C08G18/67  
**- european:**  
**Application number:** JP19870239789 19870924  
**Priority number(s):** JP19870239789 19870924

**Report a data error here**

**Abstract of JP1081812**

**PURPOSE:** To readily obtain the titled resin having excellent curability, water resistance, etc., at a low cost, by reacting an ethylenically unsaturated monohydroxy compound with a diisocyanate, washing the resultant adduct with a specific solvent and reacting a specific compound therewith.

**CONSTITUTION:** (A) 1mol. ethylenically unsaturated double bond-containing monohydroxy compound [e.g. 2-hydroxyethyl (meth)acrylate] is reacted with (B)  $\geq 0.5$ mol. diisocyanate compound to provide a mixture consisting of an adduct mixture of the components (A) with (B) and the unreacted component (B). The obtained mixture is subsequently washed with a solvent capable of dissolving the component (B) without dissolving the above-mentioned adduct mixture to remove the component (B). The resultant adduct mixture of the components (A) with (B) is then reacted with (C) a compound (e.g. glycerol) having  $\geq 3$  hydroxyl groups to afford the aimed resin.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-81812

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 08 F 299/00  
// C 08 G 18/67

識別記号  
MRP  
NFA

庁内整理番号  
7445-4J  
7602-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 放射線硬化性樹脂の製造方法

⑮ 特 願 昭62-239789

⑯ 出 願 昭62(1987)9月24日

⑰ 発 明 者 三 保 谷 隆 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑱ 発 明 者 山 田 宏 文 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号 社

明 細 書

1. 発明の名称 放射線硬化性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレン不飽和二重結合を有するモノヒドロキシ化合物(A)とジイソシアネート化合物(B)とを、(A)1モルに対して(B)0.5モルを超える割合で反応させて、(A)と(B)とのアダクト体混合物(C)および未反応の(B)からなる混合物(D)を得る第一工程、(D)を、(B)を溶解し(C)を実質的に溶解しない溶剤で洗浄し、未反応の(B)を実質的に除去して(C)を得る第二工程、および水酸基を3個以上有する化合物(E)と(C)とを反応させる第三工程からなることを特徴とする放射線硬化性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、塗料、接着剤、印刷インキ、感光性樹脂版などに適用されるエチレン不飽和二重結合を有する放射線硬化性樹脂の製造方法に関する。

(従来の技術)

金属、プラスチックなどへの塗料、接着剤、印刷インキ、感光性樹脂版、フォトレジストなど、放射線硬化性樹脂は従来から広く用いられている。特に塗料、接着剤、印刷インキなどの分野においては、基材への密着性、加工密着性、耐熱性、耐候性、耐薬品性、耐水性などの他、高速塗装性、高速乾燥性などの高速作業性、硬化エネルギーの低減などが要求されている。これらの要求を満足させるためには硬化性を向上させることが必要であり、そのために、①放射線硬化性樹脂にエチレン不飽和二重結合を2つ以上有するモノマーを多く併用する、②エチレン不飽和二重結合密度が高い放射線硬化性樹脂を用いるなどの方法がある。

前記①の方法で得られた硬化塗膜は、一般に脆く、基材への密着性および加工密着性が劣り、諸耐性も不十分であるという欠点があった。

また、放射線硬化性樹脂としては、水酸基を2個以上有する樹脂とエチレン不飽和二重結合を有するイソシアネート化合物とを反応させて得られるものが好んで用いられている。そして、エチレン不飽和

二重結合を有するイソシアネート化合物としては、エチレン不飽和二重結合を有するモノヒドロキシ化合物とジイソシアネートとを反応させて得られるアダクト体、あるいはイソシアネートエチルメタクリレートやメタクリロイルイソシアネートが用いられる。このような放射線硬化性樹脂に高密度でエチレン不飽和二重結合を導入しようとする、上記アダクト体を用いる場合には、その中に存在する未反応ジイソシアネートによって架橋反応がおこり、高粘度化やゲル化などの問題が生じ、イソシアネートエチルメタクリレートやメタクリロイルイソシアネートを用いる場合には、ゲル化や高粘度化などの問題はないものの、イソシアネートエチルメタクリレートやメタクリロイルイソシアネートを得る反応はその工程が複雑であり、純度の高い生成物を効率よく得ることは困難であった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記の種々の欠点を改良し、硬化性が高く、基材への密着性、加工密着性、耐薬品性、耐水性などの他、高速塗装性、高速乾燥性などの高速作業性、硬化エネルギーの低減などにすぐれた放射

ブチルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレートアルキレート、グリセロール(メタ)アクリレートアルケニレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリカプロネート(メタ)アクリレート、シクロヘキサジエンモノオキサイド(メタ)アクリレート、4-ビニル-2-ヒドロキシシクロヘキシル-2-プロペノエート、5-ビニル-2-ヒドロキシシクロヘキシル-2-プロペノエート、アリルアルコールなどの他、これらにジカルボン酸無水物およびグリシジル化合物を反応させて得られるエステル化合物、アクリロキシプロピオン酸にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドが付加したもの、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび(または)2-ヒドロキシプロピルアクリレートのマイケル型付加生

線硬化性樹脂を容易にかつ安価に製造する方法を提供するものである。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明は、エチレン不飽和二重結合を有するモノヒドロキシ化合物(A)とジイソシアネート化合物(B)とを、(A)1モルに対して(B)0.5モルを超える割合で反応させて、(A)と(B)とのアダクト体混合物(C)および未反応の(B)からなる混合物(D)を得る第一工程、(D)を、(B)を溶解し(C)を実質的に溶解しない溶剤で洗浄し、未反応の(B)を実質的に除去して(C)を得る第二工程、および水酸基を3個以上有する化合物(E)と(C)とを反応させる第三工程からなることを特徴とする放射線硬化性樹脂の製造方法である。本発明においてエチレン不飽和二重結合を有するモノヒドロキシ化合物(A)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールメタクリレートアクリレート、グリセロール(メタ)アクリレートモノアクリレート、

成物などをあげることができる。本発明においてジイソシアネート化合物(B)としては、従来公知のものを用いることができ、このようなジイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジメリールジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トルエンジイソシアネートなどがある。

上記(A)と(B)とは、(A)1モルに対して(B)0.5モルを超える割合で反応させて、(A)と(B)とのアダクト体混合物(C)および未反応の(B)からなる混合物(D)が得られる。反応温度は通常常温~150℃、好ましくは40~100℃である。常温より低いと反応が遅くなる傾向があり、150℃より高いとウレタン化反応とともに二

重結合の重合反応もおこりゲル化しやすくなる傾向がある。また、(B) 1モルに対して(A) 2モルが付加したアダクト体の生成および未反応の(B)の残存をできるだけ少なくするためには、好ましくは(B) 1モルに対して(A) 0.8～1.2モルの割合で、特に好ましくは(B) 1モルに対して(A) 0.9～1.1モルの割合で反応させられる。

本発明において(B)を溶解し(C)を実質的に溶解しない溶剤としては特に制限はなく、例えば脂肪族炭化水素および(または)脂環式炭化水素を主成分とする炭化水素溶剤が用いられる。このような脂肪族炭化水素としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、n-ヘプタン、n-オクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、イソオクタン、n-ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロインなどを、脂環式炭化水素としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタンなどをあげることができる。そして、これらの溶

る。

洗浄は通常常温にて行なわれるが、(D)の粘度が高い場合には加温して行なうことができる。加温して行なう場合には、(D)および(または)洗浄のための溶剤に重合禁止剤を添加することもできる。洗浄は、1回だけでなく複数回行なうこともでき、また、洗浄に使われる溶剤の使用量は、溶剤の種類、溶剤と(D)との混合状態、洗浄の回数により異なるが、各回、(D)の1～3倍量(重量比)が効率的である。洗浄後の(D)に含まれる未反応の(B)の量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)などの手段により定量することができる。目的と用途により異なるが、洗浄後の(D)に含まれる未反応の(B)の量が、2～3重量%未満であれば実用上支障がないことが多い。

本発明において水酸基を3個以上有する化合物(E)としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール、これらの多価アルコールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイド、テトラ

剤のうちから、洗浄後の溶剤とアダクト体混合物(C)との分離を良好とするために、(A)および(B)の種類と反応させる比率、すなわちアダクト体混合物(C)の比重と溶剤のそれとの差を考慮して、洗浄に用いる溶剤を適宜選択することが好ましい。また、洗浄後の溶剤とアダクト体混合物(C)との分離をさまたげず、溶剤の(B)および(C)に対する溶解性に大きな影響を与えない範囲で、上記溶剤には、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジクロルメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-プロピルなどのエステル類などを添加することができる。

洗浄は、ホモミキサー、デソルバー、ホモジナイザー、パドルミキサー、ブラネタリーミキサー、コロイドミルなどの攪拌装置を用いるなどして上記溶剤と(D)とを十分混合した後、静置または遠心分離などの手段により、洗浄後の未反応の(B)を含む溶剤と(C)とを分離することにより行なわれ

ヒドロフラン、ε-カプロラクトンなどが付加したもの、これらの多価アルコールまたはトリメリット酸、ピロメリット酸などの3官能以上の多塩基酸を必須成分としてこれにフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、こはく酸などの二塩基酸とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどのグリコールとを反応させて得られる末端水酸基のポリエステル樹脂、グリセリンの水酸基の1つを脂肪酸、天然樹脂などでエステル化変性したアルキド樹脂、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースのような繊維素誘導体、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルを共重合成分として含む共重合体、ポリ酢酸ビニルの部分けん化物、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の部分けん化物など酢酸ビニルを共重合成分として含む共重合体の部分けん化物、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラールやポリビニルホルマールなどのポリビニルアセタール系樹脂、メチロール化したフェノール樹脂などをあげることができる。

得られる放射線硬化性樹脂中に残存するイソシア

ネート基を少なくし、硬化後の物性変化などを抑制するには、(E)と(C)とは、イソシアネート基/水酸基(モル比)が1.05未満の割合で反応させることが好ましい。また、(E)の分子量が高く、(E)の1分子中の水酸基数がきわめて多い場合、例えば、(E)がポリ酢酸ビニルの部分けん化物、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の部分けん化物など酢酸ビニルを共重合成分として含む共重合体の部分けん化物、繊維素誘導体などの場合には、(E)1モルに対して、(C)中のイソシアネート基を有する化合物3~25モルの割合で反応させることが好ましい。このような場合に、(E)1モルに対して反応させられる(C)中のイソシアネート基を有する化合物の割合が、3モル未満では得られる放射線硬化性樹脂の硬化性が若干低くなる傾向があり、25モルを超える場合には、硬化後の放射線硬化樹脂が若干脆くなり、金属などとの密着性も若干低くなる傾向がある。(E)と(C)との反応は常温~150℃、好ましくは40~100℃で行なわれ、(E)と(C)とがイソシアネート基/水酸基(モル比)が1.05未満の割合で反応させられる場合に

は、(E)と(C)との反応は、赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)でイソシアネート基の特性吸収( $2275\text{ cm}^{-1}$ )が消失するまで続けられる。反応温度が常温より低い場合には反応が遅くなり、150℃より高いとウレタン化反応とともにエチレン不飽和二重結合の重合がおこり、ゲル化しやすくなる傾向がある。反応に際しては、従来公知のウレタン化触媒、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リチウムクロライド、オクチル酸すず、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジエチル亜鉛テトラ(n-ブトキシ)チタン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミンなどを、また、エチレン不飽和二重結合の重合を抑制し、ゲル化を防止するためにハイドロキノ、モノメトキシハイドロキノなどの重合禁止剤を添加して用いることができる。反応は、反応に関しない各種の有機溶剤あるいはエチレン不飽和二重結合を有するオリゴマーやモノマーの存在下で行なってもよい。

本発明により得られた放射線硬化性樹脂には、必要に応じて、各種の有機溶剤、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、

(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸グリシジル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレートなどエチレン不飽和二重結合を有するモノマー類やオリゴマー類、熱可塑性樹脂、チタン白、亜鉛華、カーボンブラック、カーミン6B、アンスラキノンバイオレット、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アルミニウムフレークなどの顔料、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、粘土質雲母、緑泥石、ホワイトカーボンなどの充填剤、酸化鉄系、酸化クロム系、鉄粉系などの磁性粉、ガラス繊維、アスベスト、合成繊維、金属繊維、炭素繊維、チタン酸アルカリの低次酸化物繊維などの補強剤、炭酸アンモニウム、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、スルホヒドラジドなどの発泡剤および尿素系、有機酸系、金属塩系などの発泡助剤、アニオン活性剤、カチオン活性剤、ノニオン活性剤または両性活性剤

からなる帯電防止剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系などの紫外線吸収剤、酸化防止剤、オレイン酸n-ブチル、ステアリン酸などの滑剤、リン系、ハロゲン系、金属水酸化物系などの難燃剤、ニッケル粉、銀粉、銅粉、鉄粉、アルミニウム粉などの金属粉、カーボンブラック、グラファイト、金属酸化物粉、炭素繊維、金属繊維などの導電剤、各種の香料などを添加して用いることができる。

本発明により得られた放射線硬化性樹脂は、紫外線、電子線などの放射線により硬化することができる。紫外線により硬化する場合には、硬化性をより高めるために、本発明により得られた放射線硬化性樹脂に光重合開始剤および必要に応じて光重合促進剤を添加することが好ましい。このような光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸、ベンゾイルエチルエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノンなどがあり、光重合促進剤としては、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ジメチルエタノールアミンなどがある。

## (実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表わす。

## 実施例 1

80℃に保ったイソホロンジイソシアネート22部に、2-ヒドロキシプロピルアクリレート130部およびヒドロキノン0.13部を2時間かけて滴下することにより添加し、次いで80℃で3時間反応させて反応生成物(a)を得た。反応生成物

(a)に含まれる未反応のイソホロンジイソシアネートの量は約6%であった。

得られた反応生成物(a)200部にn-ヘキサン300部を加え、30分間高速攪拌した後静置したところ、2層に分離した。上層を除き、下層にn-ヘキサン300部を加え、再度30分間高速攪拌した後静置し、分離した2層のうち下層のアダクト体混合物(b)を得た。アダクト体混合物(b)に含まれる未反応のイソホロンジイソシアネートの量は1%未満であった。

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体部分けん化物「ビニライトVAGH」(ユニオンカーバイド社製、

VAGH)との反応を行なったところ、反応率41%でゲル化してしまった。

## 実施例 2

イソホロンジイソシアネート222部の代りに、2,4-トルエンジイソシアネート80%および2,6-トルエンジイソシアネート20%からなるトルエンジイソシアネート混合物174部を用いた以外は実施例1と同様にして2-ヒドロキシプロピルアクリレートとの反応を行ない反応生成物(c)を得た。反応生成物(c)に含まれる未反応のトルエンジイソシアネートの量は約4%であった。

得られた反応生成物(c)304部にシクロヘキサン608部を加え、30分間高速攪拌した後静置したところ、2層に分離した。下層のアダクト体混合物(d)に含まれる未反応のトルエンジイソシアネートの量は1%未満であった。

アダクト体混合物(b)52.8部の代りにアダクト体混合物(d)60.8部を用いた以外は実施例1と同様にして「ビニライトVAGH」との反応を行ない、1分子中に平均約20個のエチレン不飽和二重結合を有する樹脂の有機溶剤溶液を得た。

商品名)230部をトルエン245部および2-ブタンノン245部に80℃で加熱溶解し、これに、アダクト体混合物(b)52.8部、ヒドロキノン0.05部、オクチル酸すず1.3部、トルエン62部および2-ブタンノン62部を30分間かけて滴下することにより添加し、IRスペクトルでイソシアネート基の特性吸収が消滅するまで80℃で反応を続け、1分子中に平均約15個のエチレン不飽和二重結合を有する樹脂の有機溶剤溶液を得た。

得られた樹脂溶液に2-ブタンノンを添加して固形分が25%となるように調整した後、ベンゾインエチルエーテルを塗料全量に対する含有量が2%となるように添加して塗料を得た。得られた塗料をアルミニウム板上に乾燥硬化塗膜厚20μmとなるように塗布し、有機溶剤を揮発させた後、80W紫外線ランプ2本下10cm、ラインスピード1m/分で紫外線を照射して塗膜を硬化させた。得られた硬化塗膜の性能評価結果を表1に示す。

## 比較例 1

アダクト体混合物(b)の代りに反応生成物(a)を用いた以外は実施例1と同様にして「ビニライト

得られた樹脂溶液に2-ブタンノンを添加して固形分25%に調整し、塗料を得た。得られた塗料をアルミニウム板上に乾燥硬化塗膜厚50μmとなるように塗布し、有機溶剤を揮発させた後、加速電圧160kV、3Mradの電子線を照射して塗膜を硬化させた。得られた硬化塗膜の性能評価結果を表1に示す。

## 比較例 2

アダクト体混合物(d)の代りに反応生成物(c)を用いた以外は実施例2と同様にして「ビニライトVAGH」との反応を行なったところ、反応率51%でゲル化してしまった。

## 実施例 3

アダクト体混合物(d)の量を80.2部とした以外は実施例2と同様にして「ビニライトVAGH」との反応を行ない、1分子中に平均約27個のエチレン不飽和二重結合を有する樹脂の有機溶剤溶液を得た。得られた樹脂溶液から実施例2と同様にして得た硬化塗膜の性能評価結果を表1に示す。

## 実施例 4

80℃に保った1,6-ヘキサメチレンジイソシ

アネート168部に、ポリエチレングリコール(重合度2)モノメタアクリレート146部およびハイドロキノン0.15部を2時間で滴下した後、80℃で5時間反応させて反応生成物(e)を得た。反応生成物(e)に含まれる未反応の1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの量は約4%であった。

得られた反応生成物(e)314部にn-ヘプタン597部およびトルエン31部を加え、30分間高速攪拌した後静置したところ、2層に分離した。下層のアダクト体混合物(f)に含まれる未反応の1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの量は1%未満であった。

「ビニライトVACH」230部をトルエン245部および2-ブタノン245部に80℃で加熱溶解し、これに、アダクト体混合物(f)31.4部、ハイドロキノン0.03部、ジラウリン酸ジブチルすず0.6部、トルエン37部および2-ブタノン37部を30分間で滴下し、IRスペクトルでイソシアネート基の特性吸収が消滅するまで80℃で反応を続け、1分子中に平均約10個のエチレン不飽和二重結合を有する樹脂の有機溶剤溶液を得た。

せ、次いでトルエン50部を添加し、引続き80℃で4時間反応させて、1分子中に平均約40個の水酸基を有し、平均分子量が34500であるアクリルポリオール(g)の有機溶剤溶液(固形分50%)を得た。

得られたアクリルポリオール(g)の溶液345部を80℃に保ち、これに、実施例において得られたアダクト体混合物(b)17.6部、ハイドロキノン0.02部、オクチル酸すず0.4部および4-メチル-2-ペンタノン17.6部を15分間で滴下し、IRスペクトルでイソシアネート基の特性吸収が消滅するまで80℃で反応を続け、1分子中に平均約10個のエチレン不飽和二重結合を有する樹脂の有機溶剤溶液を得た。

得られた樹脂溶液90部に、2-ブタノン127.5部、トルエン127.5部、ポリエチレングリコール(重合度4)ジアクリレート5部およびルチル型チタン白50部を添加し、混練し、白色塗料を得た。得られた白色塗料をロールコートによりティンフリースチール板上に乾燥硬化塗膜厚が30μmとなるように塗布し、有機溶剤を揮発させた後、電子線

得られた樹脂溶液に2-ブタノンを添加して固形分が25%となるように調整した後、ベンゾインエチルエーテルを塗料全量に対して2%となるように添加して塗料を得た。得られた塗料を、厚さ50μmのポリエチレテレフタレートフィルム上に乾燥硬化塗膜厚が10μmとなるように塗布し、有機溶剤を揮発させた後、実施例1と同様にして塗膜を硬化させた。得られた硬化塗膜の性能評価結果を表1に示す。

### 比較例 3

アダクト体混合物(f)の代りに反応生成物(e)を用いた以外は実施例4と同様にして「ビニライトVACH」との反応を行なったところ、反応率52%でゲル化してしまった。

### 実施例 5

80℃に保った4-メチル-2-ペンタノン78部に、メタアクリル酸メチル45部、メタアクリル酸エチル40部、メタアクリル酸n-ブチル50部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート15部、アジビスイソブチロニトリル0.3部およびトルエン20部を2時間で滴下した後、80℃で3時間反応さ

を160kVで5Mrad照射し塗膜を硬化させた。得られた硬化塗膜の性能評価結果を表1に示す。

### 比較例 4

アダクト体混合物(b)の代りに実施例1において得られた反応生成物(a)を用いた以外は実施例5と同様にしてアクリルポリオール(g)との反応を行なったところ、反応率67%でゲル化してしまった。

### 実施例 6

4-メチル-2-ペンタノン480部およびエチルヒドロキシエチルセルロース「EHEC-LOW」(ハーキュレス社製、商品名)262部を80℃に保ち、これに、実施例4において得られたアダクト体混合物(f)62.8部、ハイドロキノン0.06部、ジラウリン酸ジブチルすず0.9部および4-メチル-2-ペンタノン147部を30分間で滴下し、IRスペクトルでイソシアネート基の特性吸収が消滅するまで80℃で反応を続け、1分子中に平均約20個のエチレン不飽和二重結合を有する樹脂の4-メチル-2-ペンタノン溶液を得た。

得られた樹脂溶液123.5部に、2-ブタノン1

0.9.3部、トルエン10.9.3部、ポリエチレングリコール(重合度4)ジアクリレート18部およびフタロシアニンブルー「リオノールブルーGLA」(東洋インキ製造製、商品名)40部を添加し、混練し、青色塗料を得た。得られた青色塗料を50 $\mu$ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥硬化塗膜厚が20 $\mu$ mとなるように塗布し、有機溶剤を揮発させた後、電子線を160kVで3Mrad照射し塗膜を硬化させた。得られた硬化塗膜の性能評価結果を表1に示す。

#### 比較例 5

アダクト体混合物(f)の代りに実施例4において得られた反応生成物(e)を用いた以外は実施例6と同様にして「EHBC-Low」との反応を行ったところ、反応率48%でゲル化してしまった。(以下、余白)

クなし、 $\Delta$ :微小クラックわずかあり。2T折曲げでクラックのないものを合格とした。

光沢:目視評価。

〔発明の効果〕

本発明によって得られた放射線硬化性樹脂は、基材への密着性、加工密着性、硬度、耐薬品性、耐水性などの他、硬化性にすぐれ、高速作業性がきわめて良好であり、かつ、反応時あるいは貯蔵時の高粘度化やゲル化もないため、そのままあるいは必要に応じて前述したような種々の材料を添加して、金属、プラスチックなどの仕上げニス、ホワイトコーティング、美粧塗料、磁性塗料などの塗料分野、印刷インキ、レジストインキ、接着剤、感光性樹脂版などに広く用いることができる。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社

表 1

実施例	2-ブタノンラビング	鉛筆硬度	密着性	折曲加工性		備 考
				1 T	2 T	
1	50回以上	4 H	100	○	○	
2	50回以上	4 H	100	○	○	
3	50回以上	4 H	95	$\Delta$	○	
4	50回以上	3 H	100	○	○	
5	50回以上	2 H	100	○	○	光沢良好
6	50回以上	3 H	100	○	○	光沢良好

なお、試験方法および評価結果の表示は次の通りである。

2-ブタノンラビング:2-ブタノン含浸布により塗膜面をラビングし、被塗体表面が露出するまでのラビング回数で表示。

鉛筆硬度:「ユニ」(三菱鉛筆製、商品名)使用。2H以上を合格とした。

密着性:塗膜面にたて1mm横1mmの基盤目100個をナイフカットし、セロファン粘着テープ剥離を行ったときの残存基盤目数で表示。95以上を合格とした。

折曲性:1T折曲げおよび2T折曲げ。○:クラッ